

## Process for generating synthesis gas

**Patent number:** DE3345088  
**Publication date:** 1985-06-13  
**Inventor:** LANG UDO (DE); SCHRAMM WALTER (DE);  
HILDEBRANDT ULRICH DR (DE); KASSIAN  
ALEXANDER (DE)  
**Applicant:** LINDE AG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C01B3/38  
- **European:** C01B3/38; C01B3/38A; C01B3/38B  
**Application number:** DE19833345088 19831213  
**Priority number(s):** DE19833345088 19831213

**Report a data error here**

### Abstract of DE3345088

Synthesis gas is generated by partial oxidation and by catalytic endothermal steam reforming operated in parallel thereto. The amount of heat required for steam reforming is taken at least in part from the synthesis gas.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

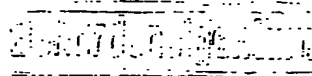


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3345088 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
C01 B 3/38

②① Aktenzeichen: P 33 45 088.9  
②② Anmeldetag: 13. 12. 83  
④③ Offenlegungstag: 13. 6. 85



DE 3345088 A1

⑦① Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦② Erfinder:  
Lang, Udo; Schramm, Walter, 8000 München, DE;  
Hildebrandt, Ulrich, Dr., 8023 Pullach, DE; Kassian,  
Alexander, 8034 Germering, DE

⑤④ Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

Synthesegas wird durch eine partielle Oxidation und durch eine parallel dazu betriebene katalytische endotherme Dampfreformierung erzeugt. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge wird mindestens teilweise dem Synthesegas entnommen.

ORIGINAL INSPECTED

DE 3345088 A1

13.12.83

3345088

1

5

(H 1430)

H 83/096  
Bü/bd  
12.12.1983

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Um-  
setzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter er-  
höhtem Druck in einer endothermen katalytischen Dampf-  
reformierung und in einer partiellen Oxidation, dadurch  
gekennzeichnet, daß ein erster Einsatzstrom in Gegen-  
20 wart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauer-  
stoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und ein  
zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf der  
Dampfreformierung unterzogen werden, daß das Produkt-  
gas der partiellen Oxidation mit dem Produktgas der  
25 Dampfreformierung zum Synthesegas vermischt wird und  
die für die Dampfreformierung benötigte Wärmemenge  
mindestens teilweise dem Synthesegas entnommen wird.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Dampfreformierung in katalystorgefüllten  
Rohren, die außen vom Synthesegas umströmt und be-  
heizt werden, erfolgt.

35

-.-

- 1 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation bei Austrittstemperaturen zwischen 900 und 1700 °C betrieben wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des die Rohre des Dampfreformers beheizenden Synthesegases unterhalb von 1400 °C liegt.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus dem Dampf reformer austretenden Produktgases zwischen 850 und 1200 °C liegt.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dampf reformierung und die partielle Oxidation bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck über 25 bar, vorzugsweise im Bereich zwischen 40 und 150 bar, insbesondere zwischen 60 und 100 bar, liegt.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus der partiellen Oxidation austretenden Produktgases durch Zumischung eines kälteren Gases abgesenkt wird, bevor es mit dem Produktgas der Dampf reformierung ver-
- 30 mischt wird.

- 1 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor der Vermischung mit dem Produktgas der Dampfreformierung einen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt  
5 und nach der Vermischung den restlichen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und beheizt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor der Vermischung im Gleichstrom zur Strömungsrichtung in den  
10 Rohren des Dampfreformers geführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas nach der Beheizung der  
15 Rohre des Dampfreformers bei einer Temperatur zwischen 400 und 800 °C aus dem Dampfreformer austritt.
12. Dampfreformer zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der  
20 Dampfreformer ausgebildet ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungsleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden, in  
25 dem vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungsleitung  
30 von Produktgas aus einer partiellen Oxidation.
13. Dampfreformer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktorbehälter in dem die Rohre aufnehmenden Bereich durch eine an den Rohrboden anschließende  
35 Trennwand in zwei Bereiche aufgeteilt ist.

1

# LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

5

(H 1430)

H 83/096  
Bü/bd  
12.12.1983

10

## Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas

- 15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter erhöhtem Druck in einer endothermen, katalytischen Dampfreformierung und in einer partiellen Oxidation.
- 20 Die Bereitstellung eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegases ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer ganzen Reihe wichtiger großtechnischer Synthesen. Beispielsweise
- 25 werden Synthesegase bei der Herstellung von Ammoniak oder Methanol, bei der Oxosynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese benötigt, wobei das rohe Synthesegas im Einzelfall noch so aufbereitet wird, daß es die für die jeweilige Synthese erforderliche Zusammensetzung aufweist.
- 30 Daneben wird aus Synthesegasen auch in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, wobei im allgemeinen durch Konvertierung des Kohlenmonoxid-Anteils mit Wasserdampf zunächst der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht und dann das konvertierte Gas gereinigt wird.

35

-.-

- 1 Die Zusammensetzung von rohen Synthesegasen hängt sowohl  
von der Art des Herstellungsverfahrens als auch von der  
Natur des dabei verwendeten Einsatzes ab. Ein übliches  
Verfahren zur Synthesegaserzeugung ist die Dampfreformie-  
5 rung von leichten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von  
Methan, Äthan, Propan, Flüssiggas (LPG), leichten Benzin-  
fraktionen bis hin zu Naphtha oder von Erdgas bzw. Erd-  
ölbegleitgas, wobei der jeweils verwendete Einsatzstoff  
mit Wasserdampf vermischt und bei erhöhter Temperatur und  
10 bei Drücken zwischen etwa 15 und 30 bar in einem endo-  
thermen Prozeß katalytisch umgesetzt werden, wobei die  
Reaktionswärme durch Beheizung von katalysatorgefüllten  
Rohren mit einem heißen Rauchgas bereitgestellt wird.  
Einem solchen Dampfreformer, der häufig auch Primärrefor-  
15 mer genannt wird, schließt sich häufig noch eine zweite  
Reformierungsstufe an, um restlichen, bei der Primär-  
reformierung noch nicht umgesetzten Einsatz umzuwandeln,  
beispielsweise, um bei der Reformierung von Erdgas ein  
Synthesegas mit einem Methangehalt von weniger als  
20 0,5 Vol-% zu erhalten. Diese zweite Stufe oder Sekundär-  
reformierung wird üblicherweise autotherm durchgeführt,  
wobei das Synthesegas der ersten Stufe in einer Brenn-  
kammer in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff gezündet  
und dann bei der sich einstellenden hohen Temperatur  
25 durch ein Katalysatorbett geführt wird, wobei die Um-  
setzung des Einsatzes vervollständigt wird.

Ein anderes gebräuchliches Verfahren zur Synthesegasher-  
stellung ist die partielle Oxidation, bei der in einem kata-  
30 lysatorfreien Brennraum vorwiegend höhersiedende Kohlen-  
wasserstoffe, wie beispielsweise Schweröle oder Rückstands-  
öle, oder feste kohlenstoffhaltige Einsätze, wie beispiels-  
weise Kohle, mit Sauerstoff oder Luft zu einem Synthesegas  
umgesetzt werden. Typische Merkmale eines solchen Prozesses  
35 sind sehr hohe Produktgastemperaturen von 900 bis 1700 °C,



1 insbesondere von 1200 bis 1500 °C, ein höherer Druck, der  
etwa im Bereich zwischen 25 und 150 bar, insbesondere zwi-  
schen 60 und 100 bar liegt und damit über dem üblicher-  
weise bei der Dampfreformierung herrschenden Druck liegt,  
5 sowie die Erzeugung eines Synthesegases mit einem relativ  
hohen Anteil an Kohlenmonoxid, der beispielsweise zwischen  
25 und 50 Mol% und damit deutlich höher liegt als bei der  
Dampfreformierung, wo Kohlenmonoxid-Gehalte zwischen etwa  
5 und 20 Mol-% erzielt werden.

10

Die bei der Dampfreformierung oder der partiellen Oxida-  
tion erzeugten Synthese-Rohgase müssen in der Regel vor  
ihrer Verwendung nicht nur gereinigt, sondern auch noch  
bezüglich der Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Anteile  
15 an die Anforderungen der jeweiligen Synthese angepaßt  
werden. Häufig, beispielsweise bei der Erzeugung von  
Methanolsynthesegas, enthält das gewünschte Synthesegas ein  
solches  $H_2$ -CO-Verhältnis, daß bei durch partielle Oxidation  
gewonnenem Gas Kohlenmonoxid durch Konvertierung in  
20 Wasserstoff umgewandelt werden muß, während durch Dampf-  
reformierung gewonnenes Gas einen Wasserstoffüberschuß  
aufweist. Die Maßnahmen zur Einstellung des richtigen  
Synthesegasverhältnisses könnten zwar durch eine Kombi-  
nation beider Herstellungsverfahren und die Mischung der  
25 dabei erzeugten Synthesegaseverringert werden, doch  
würde der Aufwand für die Errichtung zweier üblicher  
Gaserzeugungsanlagen den genannten Vorteil mehr als auf-  
wiegen und wirtschaftlich unattraktiv machen.

30 Dies liegt unter anderem daran, daß der Dampfreformie-  
rung trotz ihrer im großen Umfang praktizierten Anwen-  
dung (beispielsweise wird weltweit der überwiegende  
Anteil des Ammoniaksynthesegases durch Dampfreformierung  
erzeugt) einige Mängel anhaften, die noch nicht in be-  
35 friedigender Weise gelöst werden konnten.

1 Ein wesentlicher Punkt ist dabei der hohe Energiebedarf  
für die Dampfreformierung, der durch die Verbrennung von  
Primärenergieträgern gedeckt werden muß. Diese Primär-  
energieträger, die häufig ein Teilstrom des zu reformie-  
5 renden Einsatzstroms sind, werden zu einem heißen Rauch-  
gas umgesetzt, mit dem die katalysatorgefüllten Reformier-  
rohre beheizt werden und aus dem zwar noch durch Dampf-  
erzeugung und Anwärmung von Einsatzströmen weitere Wärme  
zurückgewonnen wird, das aber dennoch zu einem hohen  
10 spezifischen Energieverbrauch des Verfahrens führt und  
schließlich als Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird,  
statt zu Synthesegas umgesetzt zu werden.

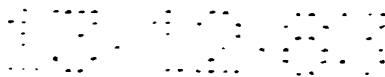
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaft-  
15 lich und verfahrenstechnisch einfaches Konzept für die  
Erzeugung von Synthesegas zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs ge-  
nannten Art dadurch gelöst, daß ein erster Einsatzstrom  
20 in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines  
sauerstoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und  
ein zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf  
der Dampfreformierung unterzogen werden, daß das  
Produktgas der partiellen Oxidation mit dem Produkt-  
25 gas der Dampfreformierung zum Synthesegas vermischt  
wird und die für die Dampfreformierung benötigte Wärme-  
menge mindestens teilweise dem Synthesegas entnommen  
wird.

30 Bei der Erfindung wird in der partiellen Oxidation  
der erste Einsatzstrom in Gegenwart von Sauerstoff und  
gegebenenfalls von Wasserdampf in eine Brennkammer  
eingeführt, in der bei erhöhtem Druck beispielsweise  
zwischen 25 und 150 bar, insbesondere zwischen 60 und  
35 100 bar, unter Ausbildung einer hohen Temperatur eine

- 1 Teilverbrennung des Einsatzstroms erfolgt. Das dabei gebildete Synthesegas, das nahezu völlig frei von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen ist, wird bei einer Austrittstemperatur zwischen etwa 900 und 1700 °C aus
- 5 der partiellen Oxidation abgezogen und zur Beheizung des parallel betriebenen Dampfreformers, in dem der zweite Kohlenwasserstoffstrom mit Wasserdampf umgesetzt wird, herangezogen. Der zweite Einsatzstrom wird in Gegenwart von Wasserdampf in einem Dampfreformer katalytisch zu
- 10 Synthesegas umgesetzt, woraufhin die Produktgase der beiden Reaktionen vermischt werden und ein heißes Roh-Synthesegas ergeben, dessen Wärmeinhalt zur Durchführung der Dampfreformierung herangezogen wird.
- 15 Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß bei dieser Verfahrensführung kein Rauchgas anfällt, das zur Beheizung irgendwelcher Reformerstufen benötigt wird. Dadurch wird nicht nur der erhebliche, trotz Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas nicht
- 20 zu vermeidende Wärmeverlust unterdrückt, sondern es wird auch kein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzes oder eines anderen vergleichbaren Ersatzbrennstoffes für Heizzwecke verbraucht, so daß der Einsatzstrom völlig zu Synthesegas umgesetzt bzw. zusätzlicher Brennstoff eingespart werden kann.
- 25

- Die Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre des Dampfreformers erfolgt in zweckmäßiger Weise durch unmittelbaren indirekten Wärmetausch mit dem Produktgas, obwohl
- 30 die Einschaltung eines Zwischenwärmeträgers nicht auszuschließen ist.



- 1 Bei dem Wärmetausch wird das heiße Produktgas vorzugs-  
weise in Gegenstrom zur Strömungsrichtung, die in den Roh-  
ren herrscht, über die Rohraußenwand geführt und kühlt sich  
bei Abgabe der für die Dampfreformierung benötigten Wärme  
5 ab.

Die thermische Belastbarkeit der Rohre des Dampfreformers hängt wesentlich von der Werkstoffwahl und der Druckdifferenz zwischen Rohrrinnenraum und Rohraußenraum ab.

- 10 In herkömmlichen Reformern, in denen zwischen dem nahezu drucklosen Rauchgas und dem Reformereinsatz eine Druckdifferenz von etwa 15 bis 25 bar herrscht, lassen sich deshalb bei Verwendung üblicher Rohrwerkstoffe Austritts-  
temperaturen des reformierten Gases von maximal etwa  
15 850 bzw. Rohrwandtemperaturen von maximal etwa 950 °C erreichen, was zur Folge hat, daß ein Teil des Einsatzes noch nicht umgesetzt wird. Beispielsweise verbleibt bei der Dampfreformierung von Erdgas bei einem Druck von  
25 bar noch ein Rest-Methangehalt im Synthesegas, der  
20 10 bis 20 Vol-% der Gasmenge erreichen kann, wodurch die Nachschaltung eines Sekundärreformers zur weiteren Umsetzung bei einem solchen Verfahren meist eine notwendige Maßnahme ist.

- 25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser Nachteil ausgeschaltet. Da die partielle Oxidation unter einem wesentlich höheren Druck als eine Verbrennung zur Erzeugung von heißem Rauchgas durchgeführt wird, kann die Druckdifferenz zwischen dem die Rohre des Dampfre-  
30 formers beheizenden Produktgas und dem in diesen Rohren umzusetzenden Gas gering gehalten und vorzugsweise sogar bis auf etwa 0 bis 3 bar aneinander angenähert werden, um am Rohraustrittsende einen Gasdruck zu erhalten, der dem Druck des Produktgases aus der partiellen Oxi-  
35 dation gleichkommt. Dadurch kann eine höhere Rohrwand-

1 temperatur und damit eine höhere Reaktionstemperatur bei  
der Dampfreformierung eingestellt werden, was wiederum  
zu einer vollständiger ablaufenden Reformierungsreaktion,  
also geringeren Anteilen nicht umgesetzter Kohlenwasser-  
5 stoffe im Produktgas, führt. Sofern der Druck des Produkt-  
gases der partiellen Oxidation erheblich größer ist, als  
die üblicherweise bei der Dampfreformierung angewendeten  
Drücke von etwa 15 bis 25 bar, kann auch der Druck im  
Dampfreformer höher als üblich gewählt und dem Druck der  
10 partiellen Oxidation angepaßt werden. Zwar erhöht sich  
bei der Dampfreformierung generell der Anteil der nicht  
umgesetzten Kohlenwasserstoffe bei einer Druckerhöhung,  
doch läßt sich aufgrund der steigenden Reaktionstemperatur  
dieser Effekt mehr als kompensieren, so daß auch in der  
15 Dampfreformierung ein nahezu vollständig umgesetztes  
Produktgas anfällt.

Das aus der partiellen Oxidation austretende Produkt-  
gas, das Temperaturen zwischen 900 und 1700 °C, insbe-  
20 sondere zwischen 1200 und 1500 °C aufweist, wird nach  
seiner Vermischung mit dem Produktgas der Dampfreformie-  
rung vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb von  
1100 °C über die Rohre des Dampfreformers geführt, da  
übliche Rohrwerkstoffe bis zu dieser Temperatur be-  
25 lastbar sind, sofern sie keinen Druckbelastungen ausge-  
setzt sind. Das erfindungsgemäße Verfahren ist zwar auch  
bei höheren Temperaturen durchführbar, doch wäre dann  
der Einsatz von Spezialwerkstoffen erforderlich.

30 Wenn die Temperatur des Heizgases für den Dampfreformer  
auch nicht über 1100 °C liegen soll, so ist es doch vor-  
teilhaft, möglichst nahe an diesen Grenzwert heranzu-  
gehen, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1000  
und 1100 °C zu wählen. Die Dampfreformierung läßt sich  
35 dann bei einer Temperatur von etwa 950 bis 1050 °C und  
damit bei nahezu vollständigem Umsatz durchführen.

1 Die Führung des Produktgasgemisches im Gegenstrom zur  
Strömungsrichtung in den Rohren des Dampfreformers ist im  
allgemeinen besonders günstig, weil dadurch die Temperatur  
innerhalb des Rohres in Strömungsrichtung ansteigt und  
5 am Austrittsende ihren maximalen Wert erreicht, was im  
Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung er-  
wünscht ist. In wenigen Fällen kommen jedoch auch andere  
Gasführungen in Betracht, etwa eine Führung im Gleichstrom  
oder eine Kombination von Gleich- und Gegenstrom.

10

Sofern die Temperatur des Produktgases der partiellen  
Oxidation so hoch ist, daß eine direkte Einführung des  
Gasgemisches in den Dampfreformer nicht in Frage kommt,  
kann beispielsweise durch Zugabe von kälteren Gasen eine  
15 geeignete Temperatur eingestellt werden. Für die Zugabe  
eignen sich dabei insbesondere solche Gase, die bei einer  
nachfolgenden Aufarbeitung des Synthesegases ohnehin  
zugegeben werden müssen, beispielsweise Stickstoff bei  
der Herstellung von Ammoniaksynthesegas oder Wasserdampf,  
20 falls eine nachfolgende Konvertierung vorgesehen ist.  
Eine andere mögliche Art der Kühlung dieser Gase auf eine  
geeignete Eintrittstemperatur für den Dampfreformer ist  
in der Verwendung eines Abhitzekessels, beispielsweise  
unter Gewinnung von überhitztem Dampf oder Hochdruckdampf,  
25 zu sehen.

Da die Zugabe kälterer Gase zur Herabsetzung der Tempe-  
ratur vor der Vermischung zwar eine verfahrenstechnisch  
einfache Maßnahme darstellt, in vielen Fällen aber als  
30 unzureichende Nutzung hochwertiger Energie anzusehen  
ist, kann in einer anderen, energetisch günstigeren Aus-  
gestaltung der Erfindung auch eine höhere Gastemperatur  
als 1100 °C, beispielsweise eine Temperatur zwischen  
1300 und 1400 °C, bei Verwendung spezieller Werkstoffe  
35 auch eine noch höhere Temperatur, direkt zur Dampf-

1 reformierung herangezogen werden. Dabei ist vorgesehen,  
die Rohre des Dampfreformers in zwei voneinander getrenn-  
te, parallel zueinander angeordnete Bereiche zu unter-  
teilen, von denen ein erster Teil durch das heiße Produkt-  
5 gas der partiellen Oxidation und der zweite Teil durch  
das Synthesegasgemisch beheizt wird, wobei das Produkt-  
gas der partiellen Oxidation im ersten Teil im Gleichstrom  
zur Strömungsrichtung in den Reformerrohren geführt wird.  
Diese spezielle Gasführung vermeidet die Ausbildung un-  
10 zulässig hoher Rohrwandtemperaturen, da das in den Dampf-  
reformer eintretende heiße Produktgas der partiellen  
Oxidation zunächst Wärme an den in den Dampfreformer ein-  
tretenden Einsatzstrom abgibt, also an einen relativ  
kalten Gasstrom, dessen Temperatur beispielsweise zwi-  
15 schen 400 und 800 °C liegen kann. Beim indirekten Wärme-  
tausch zwischen den beiden Gasströmen ergeben sich so  
zunächst große Temperaturdifferenzen, wobei das relativ  
kalte Einsatzgemisch für die Dampfreformierung eine aus-  
reichende Rohrkühlung bewirkt, um unzulässig hohe Tempe-  
20 raturen zu vermeiden. Bei fortschreitendem Wärmetausch  
verringert sich die Temperaturdifferenz unter Abkühlung  
des Produktgases der partiellen Oxidation, wobei durch  
geeignete Dimensionierung der beiden Teilbereiche des  
Dampfreformers sicher vermieden werden kann, daß an  
25 irgendeiner Stelle unzulässig hohe Rohrtemperaturen  
auftreten. Nach dem Wärmetausch im ersten Teilbereich  
des Dampfreformers wird das dort anfallende Produkt-  
gas mit dem Produktgas aus der partiellen Oxidation  
vermischt und zum weiteren Wärmetausch in den zweiten  
30 Teilbereich des Dampfreformers geführt, wo infolge der  
nunmehr reduzierten Temperatur ohne weiteres der ver-  
fahrenstechnisch günstigere Wärmetausch im Gegenstrom  
durchgeführt werden kann.

35

-.-

1 Das bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 bis  
1400 °C in den Dampfreformer eintretende Produktgas kann  
beim Umströmen der Rohre bis auf etwa 400 bis 800 °C  
abgekühlt werden, so daß ein Großteil der im Gas enthalte-  
5 nen Wärme direkt und auf hohem Temperaturniveau zur Erzeu-  
gung weiteren Synthesegases genutzt wird, ohne daß auf-  
wendige Methoden zur Rückgewinnung und anderweitigen  
Nutzung dieser Energie erforderlich wären, beispielsweise  
durch ein Hochdruckdampfsystem mit den dazu erforderlichen  
10 speziellen Wärmetauschern, Expansionsturbinen etc..

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens  
gegenüber üblichen Verfahren ergibt sich aus der Möglich-  
keit, ein so weitgehend umgesetztes Synthesegas zu erhal-  
15 ten, daß kein Sekundärreformer mehr eingesetzt werden muß.  
Hierdurch entfällt nicht nur ein Anlagenteil erheblicher  
Größe, durch den zur Umsetzung des Kohlenwasserstoff-  
Restgehaltes von maximal etwa 15 bis 20 Vol-% der gesamte  
aus dem Dampfreformers austretende Gasstrom geführt wer-  
20 den müßte, sondern es ergibt sich auch hinsichtlich der  
Synthesegasausbeute ein Vorteil, da in dieser Verfahrens-  
stufe bisher ein Teil der bei der Primärreformierung  
gebildeten erwünschten Synthesegaskomponenten, im wesent-  
lichen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu weniger er-  
25 wünschten Komponenten wie Wasser und Kohlendioxid oxi-  
diert werden und damit in der Regel für die weitere  
Verwendung des Synthesegases als Verlust anzusehen sind.  
Eine derartige Verlustquelle scheidet dagegen beim er-  
findungsgemäßen Verfahren völlig aus.

30 Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
eignet sich vorzugsweise eine besondere Ausführungsform  
eines Dampfreformers, der ausgebildet ist als ein im we-  
sentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen  
35 Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungslei-



- 1 tung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem den  
Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden,  
in dem vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorge-  
füllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöff-  
5 nungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer  
Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe  
des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungs-  
leitung von Produktgas aus einer partiellen Oxidation.
- 10 Die Bauweise dieses Dampfreformers unterscheidet sich  
von üblichen Konstruktionen im wesentlichen dadurch,  
daß die Reformerrohre nur einseitig gelagert sein müs-  
sen, wodurch sich wesentliche Vorteile ergeben. Durch  
die einseitige Halterung der Rohre, d.h. durch das  
15 Fehlen einer eintritts- und austrittsseitigen Lage-  
rung der Reformerrohre, entfallen die üblicherweise  
auftretenden Probleme bezüglich der thermischen Aus-  
dehnung der Rohrwerkstoffe sowie der Zuführung des Ein-  
satzmaterials über flexible Leitungen, sogenannte  
20 Pig-tails. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich bei  
der erfindungsgemäßen Konstruktion, wenn das Produkt-  
gasgemisch im Gegenstrom über die Rohre geführt wird,  
und dadurch bei Erreichen der Austrittszone des Reaktors  
schon weitgehend abgekühlt ist, wodurch die thermische  
25 Belastung des Rohrbodens verringert wird. Der Innenraum  
des Reaktorbehälters kann daher im Bereich des Rohr-  
bodens in solchen Fällen meist schon auf eine feuer-  
feste Ausmauerung verzichten, während im unteren Bereich  
hoher Temperaturen eine solche feuerfeste Ausmauerung  
30 erforderlich ist.

1 In einer vorteilhaften Ausbildung des Dampfreformers, die  
auch den Wärmetausch mit einem sehr heißen Produktgas der  
partiellen Oxidation erlaubt, sind die Rohre des Dampf-  
reformers innerhalb des Rohrmantels des Dampfreformers in  
5 zwei Teilbereiche aufgeteilt, die durch eine an den Rohr-  
boden anschließende Trennwand voneinander abgegrenzt sind.  
Im Bereich der Austrittsenden der Rohre können diese Teil-  
bereiche miteinander in Verbindung stehen, so daß das aus  
dem einen Teilbereich austretende Gasgemisch unmittelbar  
10 in den zweiten Teilbereich eintreten kann.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind nachfolgend an-  
hand einiger in den Figuren schematisch dargestellter Aus-  
führungsbeispiele erläutert.

15

Es zeigen:

- Figur 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung, bei  
der das Gas aus der partiellen Oxidation mit  
20 einem Inertgas vermischt wird,
- Figur 2 eine zweite Ausführungsform der Erfindung, wobei  
das Gas aus der partiellen Oxidation einem in-  
direkten Wärmetausch unterzogen wird,
- Figur 3 eine dritte Ausführungsform der Erfindung, bei der  
25 der Dampfreformer in zwei Teilbereiche aufgeteilt  
ist, und
- Figur 4 die Verbindung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
mit einer vorteilhaften Art der Synthesegasauf-  
bereitung.

30

Die in Figur 1 dargestellte Ausführungsform der Erfindung  
zeigt einen Reaktor 1 für die Partialoxidation und einen  
Reaktor 2 für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen.  
Der Partialoxidationsreaktor 1 besteht im wesentlichen aus  
35 einem vertikal angeordneten Reaktorbehälter mit einer

1 feuerfesten Ausmauerung 3, in dem im oberen Bereich ein  
Brenner 4 angeordnet ist, der über Leitung 5 mit zu ver-  
gasendem Einsatzmaterial, Wasserdampf und Sauerstoff be-  
schickt wird. Unterhalb des Brenners liegt der katalysa-  
5 torfreie Brennraum 6, in dem die Umsetzung zum Partial-  
oxidationsgas erfolgt. Unterhalb des Brennraums 6 befindet  
sich ein Schlackensammelraum 7, in dem feste Verbrennungs-  
rückstände, die durch Quenchwasser aus dem heißen Gas ab-  
getrennt werden, gesammelt und über eine in der Figur  
10 nicht dargestellte Leitung abgezogen werden. Das Synthesegas  
wird über die mit einer feuerfesten Ausmauerung ver-  
sehene Transferleitung 8 aus dem Partialoxidationsreaktor  
abgezogen und zur Einstellung einer günstigen Eintritts-  
temperatur in den Dampfreformer mit über Leitung 9 heran-  
15 geführtem Kaltgas vermischt.

Der Dampfreformer 2 besteht im wesentlichen aus einem ver-  
tikal angeordneten Behälter, dem über Leitung 10 von oben  
zu reformierender Einsatzstrom zugeführt wird. Der Ein-  
20 trittsbereich 11 des Dampfreformers 2 wird begrenzt durch  
einen Rohrboden 12, in dem nach unten hängende, kataly-  
satorgefüllte Rohre 13 befestigt sind. Infolge der nur  
einseitigen Befestigung der Rohre sind dabei keine  
besonderen Maßnahmen erforderlich, um thermische Ausdeh-  
25 nungen bei der Inbetriebnahme der Anlage zu kompensieren.  
Die Rohre 13 sind an ihrem unteren Ende 14 mit Austritts-  
öffnungen versehen, die zwar das reformierte Gas aus-  
treten lassen, die in den Rohren vorliegende Katalysator-  
schüttung jedoch zurückhält. Unter den Rohren ist ein  
30 Raum 15 vorgesehen, in dem sich das aus dem Rohrbündel 13  
austretende Synthesegas mit dem über Leitung 8 herange-  
führten Synthesegas aus der partiellen Oxidation ver-  
mischt und dann, begrenzt durch den mit einer feuerfesten  
Ausmauerung 3 versehenen Reaktormantel, die Rohre 13  
35 des Rohrbündels von unten nach oben umströmt und beheizt.

10 10 10

- 17 -

- 1 Das sich dabei abkühlende Synthesegas tritt schließlich unterhalb des Rohrbodens 12 über Leitung 16 aus dem Dampfreformer 2 aus. Da das Synthesegas beim Überstreichen des Rohrbündels bereits eine erhebliche Temperaturabsenkung
- 5 erfährt, bevor es in den Bereich des Rohrbodens 12 gelangt, ist eine feuerfeste Auskleidung des Rohrbodens 12 in vielen Fällen nicht erforderlich.

- Der Dampfreformer 2 kann auch umgekehrt aufgebaut sein,
- 10 d.h. die im vorliegenden Fall hängend angeordneten Reformerrohre können auch auf einem im unteren Bereich angeordneten Rohrboden gelagert sein und sich frei nach oben erstrecken.

- 15 Das in der Figur 2 dargestellte Ausführungsbeispiel der Erfindung unterscheidet sich von dem vorbeschriebenen dadurch, daß das heiße Partialoxidationsgas durch einen indirekten Wärmetausch im Wärmetauscher 17 auf eine geeignete Eintrittstemperatur für den Dampfreformer 2 ab-
- 20 gekühlt wird. Das vorgekühlte Partialoxidationsgas wird dann über Leitung 18, die erforderlichenfalls auch mit einer feuerfesten Ausmauerung versehen ist, in den unteren Bereich 15 des Dampfreformers eingeleitet. Zur Kühlung des Partialoxidationsgases im Wärmetau-
- 25 scher 17 wird der Wärmetausch mit über Leitung 19 herangeführtem Einsatzstrom für den Dampfreformer vorgenommen, wodurch die Einsatzvorwärmung auf die erforderliche Temperatur, beispielsweise zwischen 400 und 800 °C, vorgenommen wird. Der Wärmetausch 17 kann selbstver-
- 30 ständig auch unter Verwendung anderer Kühlmedien durchgeführt werden.

1 Das in der Figur 3 dargestellte Ausführungsbeispiel der  
Erfindung ist energetisch besonders günstig, da das aus  
dem Partialoxidationsreaktor 1 austretende heiße Gas  
direkt in den Dampfreformer 2 eingeleitet wird. Im Unter-  
5 schied zu den vorher beschriebenen Verfahren wird das  
Gas über eine Eintrittsöffnung 20, die dicht unterhalb  
des Rohrbodens 12 angebracht ist, in den Dampfreformer  
eingebracht und umströmt und beheizt einen ersten Teil  
der katalysatorgefüllten Rohre 13 im Gleichstrom zur  
10 Strömungsrichtung in diesen Rohren. Dieser Eintritts-  
bereich wird durch eine am Rohrboden 12 befestigte  
Trennwand 21 begrenzt. Das abgekühlte Partialoxidations-  
gas vermischt sich nach Überstreichen der Rohre 13 mit  
dem aus diesen austretenden reformierten Gas und wird  
15 dann unter der Trennwand 21 hindurchgeführt, um schließ-  
lich die verbleibenden Reformerrohre 13 im Gegenstrom  
zur Strömungsrichtung in diesen Rohren zu umströmen  
und dabei zu beheizen, bevor das Synthesegas über Lei-  
tung 16 abgezogen wird.

20 Das in der Figur 4 dargestellte Ausführungsbeispiel der  
Erfindung betrifft schließlich eine energetisch beson-  
ders günstige Art der Gewinnung von Synthesegas mit  
anschließender Aufbereitung zur Wasserstoffgewinnung.  
25 Das Synthesegas wird dabei zunächst nach einer der in den  
Figuren 1 bis 3 beschriebenen Verfahrensweisen erzeugt  
und tritt mit einer Temperatur von beispielsweise 800 °C  
bei einem Druck von 60 bar aus Leitung 16 aus. Das Gas  
besteht zu 41,1 % aus Wasserstoff und enthält daneben  
30 12,6 % Kohlenmonoxid, 5,9 % Kohlendioxid, 0,3 % Methan,  
0,4 % Stickstoff und 39,4 % Wasserdampf (jeweils Mol-%).  
Dieses Gas wird nach Temperaturabsenkung auf 700 °C,  
was beispielsweise durch Dampfeinspritzung oder unter  
Erzeugung von Mitteldruckdampf von etwa 300 °C erfolgt,  
35 in einer Expansionsturbine 22 auf 30 bar entspannt;

1 wobei es sich auf etwa 590 °C abkühlt. Anschließend wird  
das Gas im Wärmetauscher 23 auf die Eintrittstemperatur  
einer Kohlenmonoxidkonvertierung, die zwischen 260 und  
320 °C liegt, abgekühlt und in der Konvertierung 24 zu  
5 einem Gas umgesetzt, das zu 53,6 % aus Wasserstoff besteht  
und daneben 0,3 % Kohlenmonoxid, 18,1 % Kohlendioxid,  
0,3 % Methan, 0,4 % Stickstoff und 27,3 % Wasserdampf  
(jeweils Mol-%) enthält. Nach Abkühlung im Wärmetau-  
scher 25 und Abtrennung von kondensiertem Wasser über Lei-  
10 tung 26 wird aus dem Gas in einer Druckwechseladsorptions-  
anlage 27 ein reiner Wasserstoffstrom gewonnen, der bei  
einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von etwa  
25 bar in Leitung 28 anfällt und einem Kompressor 29 zu-  
geleitet wird, in dem es auf den ursprünglichen Druck von  
15 60 bar rückverdichtet wird, bevor es über Leitung 30 als  
Produktgas abgezogen wird. Der Kompressor 29 wird dabei  
über eine Welle 31 von der Expansionsturbine 22 angetrie-  
ben. Die von der Expansionsturbine 22 gelieferte Energie  
ist in der Regel wesentlich größer als die für die Rück-  
20 verdichtung erforderliche Energie, da das gesamte, über  
Leitung 16 aus der Gaserzeugung abgezogene Roh-Syntheseg-  
as arbeitsleistend entspannt wird, während nur ein ge-  
ringerer Teil wieder rückverdichtet werden muß. So fällt  
beispielsweise bei der beschriebenen Wasserstoffherzeugung  
25 ein zusätzlicher Leistungsgewinn von etwa 5 MW an, wenn  
durch das Verfahren der Wasserstoffbedarf für eine  
Ammoniaksyntheseanlage mit einer Leistung von etwa  
1150 Tagestonnen Ammoniak bedeckt werden soll.

30 Es versteht sich von selbst, daß die Synthesegasaufberei-  
tung gemäß Figur 4 auch andere Verfahrensschritte, bei-  
spielsweise eine CO<sub>2</sub>-Wäsche, eine Methanisierung, eine  
Teilkonvertierung oder andere gebräuchliche Aufberei-  
tungsverfahren umfassen kann.

1 Um bei der Abkühlung des Synthesegases im Dampfreformer  
eine Rußbildung zu vermeiden, sind vorzugsweise Dampf-  
reformer-Austrittstemperaturen des Synthesegases um  
800 °C anzustreben, beispielsweise 780 °C bei einem  
5 unter 60 bar stehenden Synthesegas. Um dies sicherzustel-  
len, ist es erforderlich, den Einsatzstrom für die Dampf-  
reformierung auf eine höhere als die übliche Temperatur  
vorzuwärmen. Diese zusätzliche Vorwärmung, beispielsweise  
auf etwa 750 °C statt auf etwa 500 °C kann auf beliebige  
10 Weise geschehen. Beispielsweise kann dafür eine externe  
Vorwärmung in einem befeuerten Erhitzer vorgesehen sein.  
Sofern für die Befeuerung eines solchen Erhitzers kein  
anderer Brennstoff eingesetzt werden kann oder soll, kann  
zu diesem Zweck ein Teilstrom des Einsatzstromes abge-  
15 zweigt werden. Zur Temperaturerhöhung des Einsatzstroms  
um etwa 250 °C reicht dabei ein geringer Teilstrom von  
etwa 1 bis 2 % des Einsatzstroms aus. Dabei kann im  
Erhitzer gegebenenfalls auch noch Prozeßdampf erzeugt  
oder überhitzt werden. Eine andere Art der Einsatzvor-  
20 wärmung auf etwa 750 °C kann darin bestehen, daß ein  
Teilstrom des Einsatzstroms einem in der Eintrittshaube  
des Dampfreformers vorgesehenen Brenner zugeführt und  
verbrannt wird. Das heiße Verbrennungsgas wird dabei  
direkt dem Einsatzstrom zugemischt. Auch in diesem  
25 Fall werden zur Temperaturerhöhung um etwa 250 °C nur  
1 bis höchstens 2 % des Einsatzstroms benötigt.

Nachfolgend sei das erfindungsgemäße Verfahren noch an-  
hand eines Ausführungsbeispiels erläutert. Ausgegangen  
30 wird von einem Erdgasstrom mit folgender Zusammensetzung  
(in Mol-%):

Methan	93,25 %	C <sub>5+</sub> -Kohlenwasserstoffe	0,01 %
Ethan	3,32 %	Stickstoff	1,95 %
Propan	0,87 %	Argon	0,4 %
35 Butan	0,19 %	Kohlendioxid	0,01 %.

10 10 10

- 21 -

3345088

- 1 Der Schwefelwasserstoffgehalt des Erdgases lag unter 5 ppm.  
Das Erdgas wird im Mengenstromverhältnis von etwa 2 : 1  
auf die partielle Oxidation und den Dampfreformer aufgeteilt.  
5 Dem Eintrittsstrom in die partielle Oxidation werden  
den Wasserdampf und Sauerstoff zugegeben. Das Verhältnis  
Wasserdampf : Kohlenwasserstoff beträgt 2. Dem Eintrittsstrom  
in den Dampfreformer wird Wasserdampf zugegeben,  
bis das Verhältnis Wasserdampf : Kohlenwasserstoffe 3 beträgt.  
10 Das erzeugte Synthesegas hat auf trockener Basis  
die Zusammensetzung (in Mol-%): Wasserstoff 68,3 %, Kohlenmonoxid 20,1 %, Kohlendioxid 10,2 %, Methan 0,5 %  
und Stickstoff 0,6 %.

15

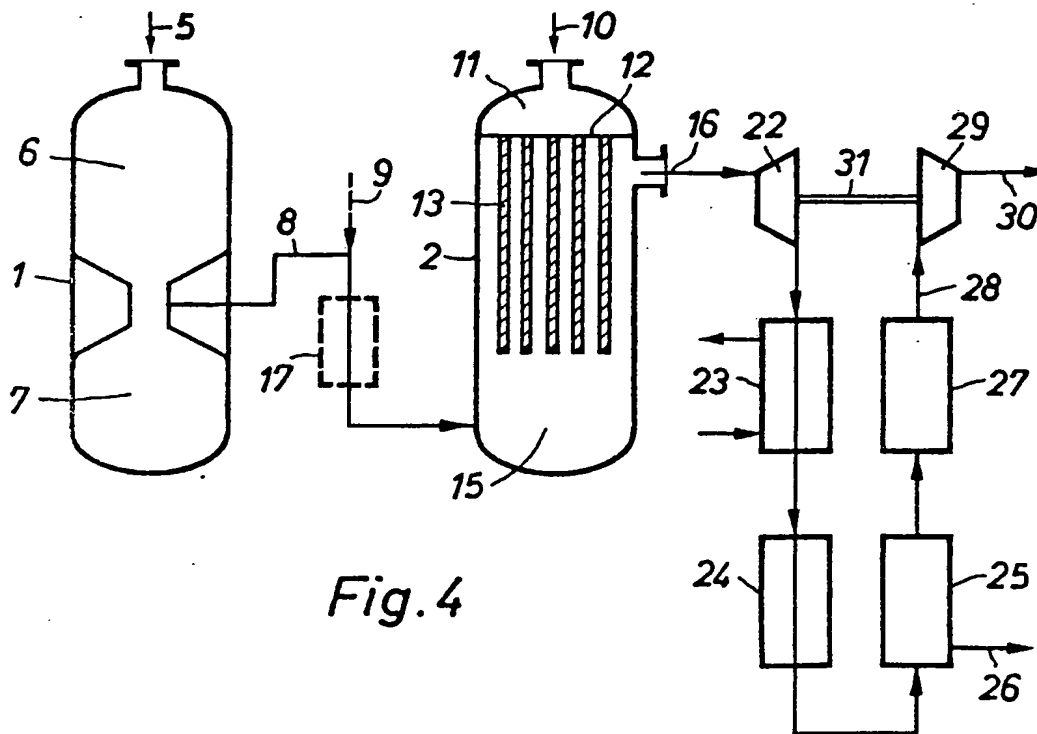
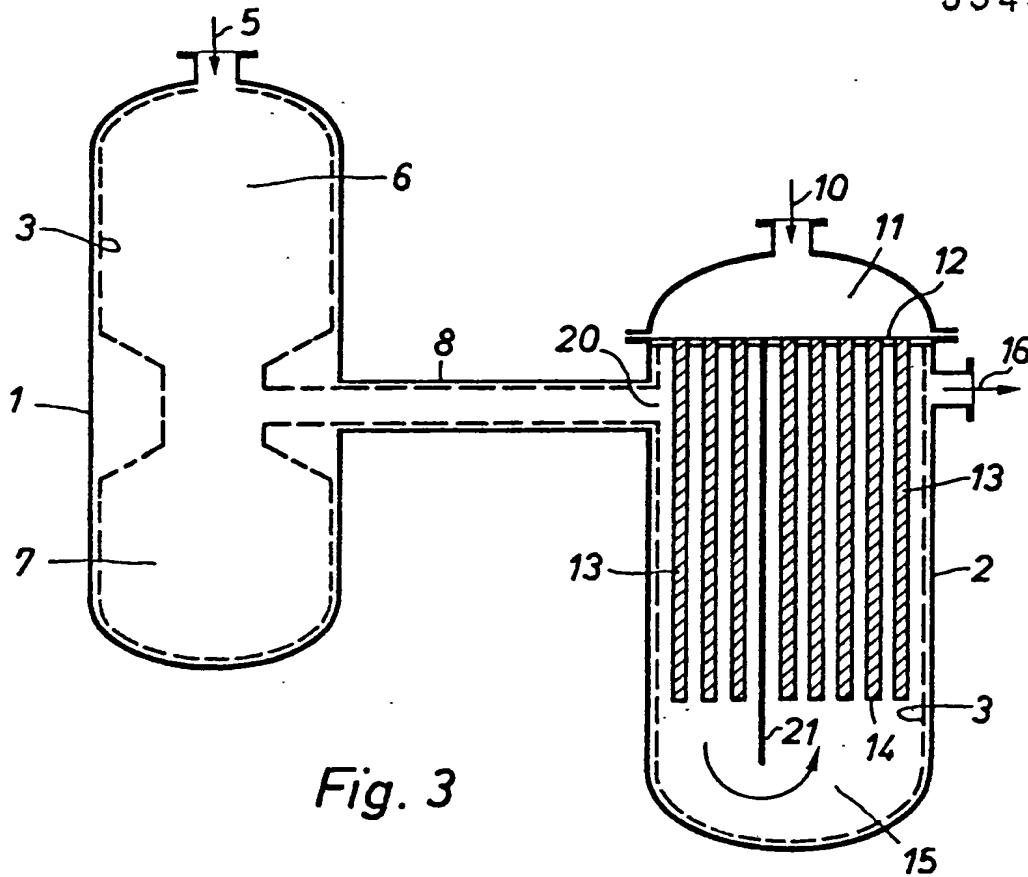
20

25

30

35





Nummer: 33 45 088  
 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 01 B 3/38  
 Anmeldetag: 13. Dezember 1983  
 Offenlegungstag: 13. Juni 1985

- 23 -

3345088

